

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-277642

(43)Date of publication of application : 09.12.1991

(51)Int.Cl.

C08L 23/26
C08K 3/22
C08K 5/09
C08K 5/17
C08L 23/26
C08L 29/04
C08L 31/04
C08L 51/06
C08L 53/02

(21)Application number : 02-080099

(22)Date of filing : 27.03.1990

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(72)Inventor : KAZEFUJI OSAMU
SATO TOSHIAKI

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin compsn. having improved film-forming properties and giving a molding having an improved appearance by compounding a thermoplastic resin, a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer, a polyolefin modified with an unsatd. carboxylic acid (deriv.), and a specific hydrogenated copolymer.

CONSTITUTION: A modified polyolefin (A) modified with an unsatd. carboxylic acid (deriv.) is prepd. by reacting a polyolefin with an unsatd. carboxylic acid (deriv.) Separately, a hydrogenated block copolymer obtd. by hydrogenating a block copolymer comprising a 10-90wt.% vinyl arom. compd. and 90-10wt.% conjugated diene compd. is blended with a hydrogenated modified block copolymer comprising an addition product of 100 pts.wt. said hydrogenated block copolymer with 0.1-10 pts.wt. said unsatd. carboxylic acid (deriv.) in a wt. ratio of the former to the latter of (1:99)-(99:1) to give a polymer blend (B). 100 pts.wt. thermoplastic resin (C) (pref. a polyolefin or a PS), 10-200 pts.wt. saponified ethylene-vinyl acetate copolymer (D) having an MI (190° C, under 2160g load) of 0.1-50g/10min, an ethylene content of 20-60mol.%, and the saponification degree of vinyl acetate part of 90% or higher, component A in a wt. ratio to component D of 0.1-3, and component B in a wt. ratio to component D of 0.1-3 are compounded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-277642

⑤ Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号
C 08 L 23/26	LDM A	7107-4 J
C 08 K 3/22	KEC	7167-4 J
5/09	KEP	7167-4 J
5/17	KEV	7167-4 J
C 08 L 23/26	LDA B	7107-4 J
29/04		
31/04	LLJ	7142-4 J
51/06	LLY	7142-4 J
53/02		

⑬ 公開 平成3年(1991)12月9日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑭ 発明の名称 樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-80099

⑯ 出 願 平2(1990)3月27日

⑰ 発 明 者 風 藤 修 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑰ 発 明 者 佐 藤 敏 昭 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑱ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、不飽和カルボン酸またはその誘導体変性ポリオレフィン(C)およびビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体水添物(D)からなり、かつ成分(B)に対する成分(C)および成分(D)のそれぞれの重量比率が0.1~3である樹脂組成物。
- (2) 成分(D)が、不飽和カルボン酸またはその誘導体を、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体水添物100部あたり0.1~10重量部、付加反応して成る変性ブロック共重合体水添物(b)である請求項1記載の樹脂組成物。

(3) 成分(D)が、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体水添物(a)および、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を、ブロック共重合体水添物(a)100部あたり0.1~10重量部付加反応して成る変性ブロック共重合体水添物(b)からなり、成分(a)と成分(b)の割合が(a)/(b)=1/99~99/1(重量比)の範囲である請求項1~2のいずれかひとつの項に記載の樹脂組成物。

(4) 請求項1記載の樹脂組成物に、周期律表・I族、II族およびIII族から選ばれる少なくともひとつの元素を含む塩あるいは酸化物の少なくとも1種(E)を含む請求項1~3のいずれかひとつの項に記載の樹脂組成物。

(5) 成分(E)が、エチレンジアミン四酢酸の金属塩、ハイドロタルサイト系化合物および炭素数8~22の高級脂肪族の金属塩

から選ばれる少なくとも1種である請求項4記載の樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は、熱可塑性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物および不飽和カルボン酸またはその誘導体変性ポリオレフィンのブレンド組成物の製膜性が著しく改善された組成物に関する。

B. 従来の技術

熱可塑性樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下EVOHと省略する）および不飽和カルボン酸またはその誘導体変性ポリオレフィン（以下変性ポリオレフィンと省略する）ブレンド組成物は、特徴のある物性を備えている。例えば熱可塑性樹脂とEVOHおよび変性ポリオレフィンの多層共押出成形時に、熱可塑性樹脂あるいはEVOH層に代えて、当該ブレンド組成物の層を使用したり、あるいは、熱可塑性樹脂層とEVOH層の間に、当該ブレンド組成物の層を設けることにより層間接着力を向上させることができ

たり、加工性を向上させる方法は数多く行なわれており、その一成分としてビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなるブロック共重合体水添物（以下ブロック共重合体水添物と省略する）あるいは、その不飽和ジカルボン酸誘導体（以下変性ブロック共重合体水添物と省略する）を使用することは知られている。例えば特開58-7443には、極性熱可塑性重合体にブロック共重合体水添物をブレンドして使用する記載はあるが、該特許の実施例から判断すると、該特許は、ブレンドによる機械特性の改良に関するものであり、本発明の製膜性および共押出成形性（外観不良、剥離）の改善に関する技術的思想はまったく認められない。

C. 発明が解決しようとする課題

本発明は、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)および変性ポリオレフィン(C)からなる樹脂組成物の製膜性の悪さ、および得られるフィルムなどの成形物の外観の悪さを改善せんとするものである。

また、熱可塑性樹脂とEVOHおよび変性ポリオレフィンのブレンド組成物は熱可塑性樹脂に比べて酸素ガスの透過を抑制することから、食品の酸素ガスによる変質を防止することができる。このような熱可塑性樹脂とEVOHおよび変性ポリオレフィンのブレンド組成物の特徴は広く知られており、いわゆる押出成形法によって利用する試みが種々検討されている。更に、熱可塑性樹脂とEVOHおよび変性ポリオレフィンの組合わせでの多層共押出成形は広く実施されており、多層成形時において発生する不要物（熱可塑性樹脂とEVOHおよび変性ポリオレフィンのブレンド組成物）の回収を実施し経済性を高めることが望まれていた。

しかしながら、この組成物は一般に押出成形時の製膜性が悪く、フィルム、シート、びんなどに成形すると、外観が著しく損なわれたり、ブレンド組成物の内部での剥離等によって良好な成形物は得られないのが実状であった。

一方、異種の高分子を混合して、性質を改良し

D. 課題を解決するための手段

前記課題は、熱可塑性樹脂(A)とEVOH(B)および変性ポリオレフィン(C)に、ブロック共重合体水添物(D)を特定範囲内で含有させる事によって解決される。

本発明者らは、熱可塑性樹脂(A)とEVOH(B)および変性ポリオレフィン(C)のブレンド組成物の製膜性を改良し、外観美麗な押出成形物を得る方法を種々検討した結果、変性ポリオレフィン(C)と、ブロック共重合体水添物(D)の両者が存在する場合に、極めて顕著な製膜性の改良効果が見出された。変性ポリオレフィン(C)が存在しない時には、製膜性の改良効果は少なく良好な成形物が得難かつ成形物中にゲル状の熱劣化樹脂が混入するという新たな異常が発生して不良な成形物しか得られない事と比較すると驚くべきことである。

また、本発明者らは、不飽和カルボン酸またはその誘導体を、ブロック共重合体水添物(a)に特定範囲内で付加反応して得た変性ブロック共重

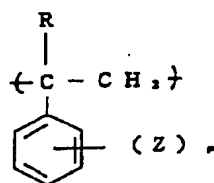
合体水添物(b)を、上記ブレンド組成物に含有させることにより、さらに容易に外観美麗で、層内部での剥離やゲル状熱劣化樹脂の混入等の異常がない押出成形物が得られることを見出だした。

すなわち、より具体的には(A)+(B)、(A)+(B)+(C)、(A)+(B)+(D)のブレンド系では異常の改善効果は少ないが、(A)+(B)+(C)+(D)のブレンド系では、後述する様に特定の組成比において予想外の改善効果を示す事がわかった。また、該組成物中の成分(D)の組成が、(a)のみの場合よりも(a)+(b)、の場合の改善効果が優れる事がわかった。

さらに、該組成物にエチレンジアミン四酢酸の金属塩、ハイドロタルサイト系化合物、あるいは高級脂肪酸金属塩などで代表される周期律表I族、II族およびIII族から選ばれる少なくともひとつの元素を含む塩あるいは酸化物の少なくとも1種(E)をブレンドすると、より一層の改善効果があることがわかり、本発明を完成するに至った。

ポリプロピレン系樹脂はEVOHとの相溶性が特に不良であり、本発明の効果がとりわけ顕著である点で重要である。

ポリスチレンとしては、下記的一般式で示される構造単位を樹脂中に少なくとも25重量%以上含有する樹脂である。



(ここでRは水素原子またはメチル基を、Zはハロゲン原子またはメチル基を、pは0または1~3の整数である。) 具体的には、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合、スチレンーブタジエンーアクリロニトリル共重合体などで例示されるスチレンおよびその誘導体の単独重合体および共重合体が挙げら

これらの事は後述の実施例からも明らかである。

本発明において、熱可塑性樹脂(A)としては、とくに低吸水性熱可塑性樹脂、たとえばポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどがあげられ、これらは1種または2種以上、同時に用いられる。これらのうちポリオレフィン、ポリスチレンが好適である。

ポリオレフィンとしては、高密度、中密度あるいは低密度のポリエチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、あるいはブテン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどのα-オレフィン類を共重合したポリエチレン、アイオノマー樹脂、ポリプロピレンホモポリマー、エチレンをグラフト重合したポリプロピレン、あるいはエチレン、ブテン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどのα-オレフィン類を共重合したポリプロピレン、ゴム系ポリマーをブレンドした変性ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンを含んでいる。これらのうち、ポリエチレン、

これらの樹脂にスチレンー共役ジエンブロック共重合ゴムおよびその水添物をブレンドした物も適用される。

ポリアミドとしては、ω-アミノカルボン酸の重合縮合反応や二塩基性酸とジアミンの重合縮合反応により製造され、6-ナイロン、6-6-ナイロン、6-10-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン及びこれらの共重合体等であり、特に、ε-カプロラクタムとアジピン酸ヘキサメチレンジアンモニウムとの共重合体ポリアミド樹脂が好ましい。

またポリエステルとしては、飽和二塩基酸とグリコール類の重合により得られるものであり、例えばエチレングリコールとテレフタル酸より得られるポリエチレンテレフタレート、フタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、グルタル酸、コハク酸、シュウ酸などの飽和二塩基酸を共重合体成分としたポリエチレンテレフタレート共重合体、およびジオール成分として1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどを共重合

体成分としたポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンあるいはこれらのブレンド品である。

本発明において、EVOH(B)とは、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物であり、エチレン含有量20~60モル%、好適には25~50モル%、酢酸ビニル成分のケン化度90%以上、好適には95%以上のものが使用できる。エチレン含有量20モル%未満では溶融成形性が悪く、一方60以上ではガスバリアー性が不足する。またケン化度が90%未満ではガスバリアー性および熱安定性が悪くなる。また該EVOHには、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の単量体〔たとえばポリプロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸またはそのエステル(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(メチル、エチル)など〕、ビニルシラン化合物(ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシランなど)、ビニルピロリドン(N-ビニルピロリドンなど)を共重合することもできる。このEVOHには可塑

り選ばれた少なくとも1種により変性されたポリオレフィン樹脂である。ここでポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニルまたはアクリル酸エステル共重合体などが好適なものとしてあげられる。

本発明にいうブロック共重合体水添物(D)としては、まずビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体水添物(a)が挙げられる。(a)は、ビニル芳香族化合物重合体ブロック(S)と不飽和度が20%を越えない共役ジエン化合物ブロック(O)とからなり、一般にS-O、あるいはS-O-Sの構造で表されるが、分子構造は、直線状、分岐状、放射状またはこれらの組合せなどいずれであっても良く、S-O構造とS-O-S構造を混合して使用しても良い。成分(D)におけるビニル芳香族化合物の含有量は10~90重量%、好ましくは10~50重量%であり、ビニル芳香族化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等から1種あるいは2種以上選択して使用でき、共役

剤、熱安定化剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂(部分ケン化エチレン-酢酸ビニル共重合体など)をブレンドすることも自由である。

また本発明に用いるEVOHの好適なメルティンデックス(MI)(190℃、2160g荷重下)は0.1~50g/10分、最速には0.5~20g/10分である。

本発明にいう変性ポリオレフィン(C)とは、不飽和カルボン酸またはその誘導体変性ポリオレフィンであり、たとえば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸、そのエステルまたはその無水物；アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム等の不飽和カルボン酸誘導体；の群よ

ジエン化合物としては、ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン等から1種あるいは2種以上選択して使用できる。

更に、成分(D)としては前述のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体水添物(a)100重量部に対して、不飽和カルボン酸またはその誘導体を0.1~10重量部付加反応して変性した変性ブロック共重合体水添物(b)が挙げられる。不飽和カルボン酸またはその誘導体の付加量は、1~5重量部であることが改良効果があり更に好ましい。

成分(D)として、上記(a)と(b)のブレンド物を使用する事により、より優れた効果が得られるが、その際の配合割合(重量比)は(a)/(b)=1/99~99/1が好ましく、更に好適には10/90~90/10である。また、(a)と(b)中に占めるそれぞれのビニル芳香族化合物含有率が異なる組合わせのブレンド物として使用する事も自由である。

ブロック共重合体水添物(a)に付加させる不

飽和カルボン酸またはその誘導体の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸、そのエステルまたはその無水物；アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタアクリル酸ナトリウム等の不飽和カルボン酸誘導体あげられるが、これらの中では無水マレイン酸が好適である。

本発明の樹脂組成物の配合割合は、熱可塑性樹脂(A) ^{50~1000}100重量部に対してEVOH(B)は、10~200重量部、好適には10~150重量部である。また変性ポリオレフィン(C)、ブロック共重合体水添物(D)は、EVOH(B)に対しそれぞれ0.1~3(重量比)、好適には0.5~2(重量比)配合される。

変性ポリオレフィン(C)がEVOH(B)に対して重量比で0.1未満の場合や3以上の場合には、いずれもゲル、ブツが若干量発生し、外観が不良になる。ブロック共重合体水添物(D)が、EVOH(B)に対して重量比で0.1未満であ

ると、若干の乱れがシートに発生し、改善効果が小さくなり、重量比3以上では、ゲル、ブツが若干量発生し、外観が不良になる。これらは、比較例から明らかである。

本発明において、変性ポリオレフィン(C)およびブロック共重合体(D)を複合して用いることによりポリオレフィン(A)およびEVOH(B)の溶融成形物における成形性をかくも顕著に向上させ、層内剥離を防止する機構は十分明らかではないが、ポリオレフィンおよびEVOHの溶融系におけるレオロジー的効果、分散作用などが複雑に組合わさった状態において変性ポリオレフィンおよびブロック共重合体の相乗効果が有効に作用するものと推定される。

次に本発明においては、周期律表I族、II族およびIII族から選ばれる少なくともひとつの元素を含む塩あるいは酸化物の少なくとも1種(E)を配合することがゲル発生防止の点でさらに好ましい。ここでたとえば多くの化合物が挙げられるが、とりわけ酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸

化バリウム、酸化亜鉛などの酸化物、脂肪酸の金属(I族、II族あるいはIII族)塩、エチレンジアミン四酢酸の金属(I族、II族あるいはIII族)塩あるいはハイドロタルサイト類が有効である。更にこれらの化合物でマグネシウム、カルシウム、亜鉛など周期律表II族の金属元素を含む塩類が特に有効に作用する傾向が見出されている。脂肪酸の金属(I族、II族あるいはIII族)塩の脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、などの低級脂肪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などの高級脂肪酸が挙げられる。このうち、炭素数が8~22の範囲の高級脂肪酸の金属塩、とりわけ、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩が本発明の目的に特に好適である。エチレンジアミン四酢酸の金属(I族、II族あるいはIII族)塩としては二ナトリウム塩、三ナトリウム塩、四ナトリウム塩、二カリウム塩、三カリウム塩、四カリウム塩、二ナトリウム-マグネシウム塩、二ナトリウム-カルシウム塩、二ナトリウム-鉄塩、二ナトリウム-亜鉛塩、二カ

リウム-マグネシウム塩等が好適である。また、ハイドロタルサイト化合物としては特に $M_2Al_2(OH)_{2x+y-2z}(A)_x \cdot aH_2O$ (MはMg、CaまたはZn、AはCO₃またはHPO₄、x、y、z、aは正数、aは0であってもよい)で示される複塩であるハイドロタルサイト化合物を挙げることができ、このようなもので、特に好適なものとしては次のようなものが例示される。



これらのハイドロタルサイト化合物はEVOHとポリオレフィンの相溶性を改良するばかりでなく、得られる成形物の色相を改善する。

添加剤(E)の樹脂組成物中の添加量[(A)+(B)+(C)+(D)]の合計量に対する配

割合としては、0.001~10重量%、とりわけ0.01~5重量%が好適である。10重量%をこえると相溶性以外の諸物性が損なわれ好ましくない場合が多い。また添加剤(E)は、一種または複数が用いられる。

(E)をブレンドする方法としては、直接ドライブレンドで使用した場合、分散性不十分な場合、良好な結果が得られない場合があるので、樹脂(A)、(B)、(C)、(D)いずれかに所定量あらかじめブレンドして使用する事が好ましく、特に(A)にブレンドして使用する事がより好適である。

本発明の組成物を得る方法としては、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、炭性ポリオレフィン(C)を含む組成物にブロック共重合体水添物(D)をブレンドする方法、あらかじめ、(A)、(B)あるいは(C)の1種あるいはそれ以上に(D)をブレンドして使用する方法、さらには、(A)、(B)、(C)を含む組成物に(A)、(B)あるいは(C)の1種あるいはそれ以上に

(D)をブレンドしたものをブレンドする方法などがある。中でも(D)あるいは(D)+(A)のブレンド物あるいは(D)+(C)ブレンド物を(A)、(B)、(C)の組成物にブレンドする方法が有効である。

ブレンド方法に関しては特に限定されるものではなく、ドライブレンド法、あるいは一軸、二軸押出機によるブリベレット化法などがあげられるが、中でも、混練部を持った一軸押出機によるブリベレット化法が有効である。

またブレンドに際しては、原料、特にEVOHをよくむ組成物の吸湿はさけるべきであり、吸湿した場合、80~140℃で6~24時間、乾燥して、EVOH中の水分率が1重量%以下、好適には0.5重量%以下としてから使用することが好ましい。

また本発明の樹脂組成物には、たとえば熱可塑性樹脂、たとえばポリオレフィンに慣用の他の添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑

剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、あるいは他の高分子化合物を挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次の様なものが挙げられる。

酸化防止剤：2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等。

紫外線吸収剤：エチレン-2-シアノー-3,3-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン

等。

可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチレン、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。
エポキシ樹脂 5%入り

帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化オレイン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等。

充填剤：グラスファイバー、アスベスト、マイカ、バラストナイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム等。

また、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

本発明の樹脂組成物は、フィルム成形に限らず周知の溶融押出成形機、圧縮成形機、トランスフ

フ成形機、射出成形機、吹込成形機、熱成形機、回転成形機、ディップ成形機などを使用して、シート、チューブ、ボトル、カップなどの任意の成形物に成型してもフィルムと同様の効果が得られる。

本発明の樹脂組成物は多層構造体の1層として使用するときには2層以上の任意の層構成をとり得る。その層構成の適当な例としては、本発明の樹脂組成物をF、熱可塑性樹脂をA、EVOHをB、接着剤をADで表わすと次の如き層構成となる。なおここでADとしては本発明で使用する変性ポリオレフィン(C)を使用することが好ましい。

2層 A/F

3層 A/F/B、F/B/F、F/AD/B

4層 F/B/AD/A、A/F/AD/B

5層 F/AD/B/AD/F、A/F/B/AD/A、A/F/B/F/A

6層 A/F/AD/B/AD/A

7層 A/F/AD/B/AD/F/A

またこのような多層構造体において、本発明の

れた場合、例えばシートでのSPPF成型(真空圧空固相成形)、ストレッチブロー成形などの場合において、(D)及び(C)がブレンドされている為に成形物の透明性が、(D)あるいは/および(C)がブレンドされていない系と比較して大巾に改善される場合がある。

以下実施例にてさらに詳細な説明を行うが、これにより本発明はなんら限定を受けるものではない。なお部は重量部を意味している。

E. 実施例

実施例 1

4種7層共押出設備において、(A)PP(ポリプロピレン)、(B)EVOH(1)(エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6%)、(C)Ad(1)変性ポリオレフィン(無水マレイン酸変性PP)及び、(F)ブレンド組成物[前記(A)PP65部、(B)EVOH(1)20部、(C)変性ポリオレフィン10部、及び(D)ブロック共重合体(スチレン-ブタジエンブロック共重合体水添物)5部を、あらかじめ混練部を有する一

樹脂組成物は、多層構造体のスクラップで代用することもできる。

多層成形方法としては、一般的にいった樹脂層の種類に対応する数の押出機を使用し、この押出機を使用し、この押出機内で熔融された樹脂の流れを重ね合せた層状態で同時押出成形するいわゆる共押出成形により実施する方法が最良である。本発明の樹脂組成物が共押出成形性に優れていることは、後述する実施例からも明らかである。別の方法として、エキストルージョンコーティング、ドライラミネーションなどの多層成形法も採用されうる。

上記の層構成の多層構造体は、ガスバリアー性に優れたEVOHを含有しているのので、特にガスバリアー性の要求される食品包装材、医薬品(医薬品、医療器具など)包装材として有用である。特にEVOH(B)層と樹脂組成物(F)層の少なくとも2層からなる多層構造体はガスバリアー性の点で優れているので好ましい。

また本発明においては、(F)層が延伸成型さ

軸押出機で230℃にてプリペレット化した組成物を、それぞれ4台の一軸押出機ホッパーに投入し、(A)/(F)/(C)/(B)/(C)/(F)/(A)構成のシートを240℃にて成形した。この時の各層の厚みは、(A)=150μ、(B)=300μ、(C)=20μ、(B)=60μ、合計1000μであり、ブツ、ゲル、およびみだれは観察されず外観評価結果は良好であった。このシートを折り曲げたり、はさみで切ったり、たたきつけたりしても、(F)層のデラミによる白化、層内剥離は観察されず層内デラミ評価結果は良かった。該シートの(F)層と(C)層の接着強度を90°剥離、引張速度100mm/min.の条件で20℃にて測定した。該シートを150℃に加熱し、真空圧空成形(SPPF固相延伸成形)した所、透明性良好な成形品が得られ、SPPF成形品の透明性は良好な評価結果が得られた。

実施例2～9および比較例1～7

表1に示す原料を使用し、(F)ブレンド組成

物を作製した他は、実施例1と同様の条件で、多層シートを得、実施例1と同様の条件で接着強度を、測定した。さらに該シートの真空圧空成形も実施例1と同様な条件で行なった。評価結果(シート外観みだれ、シート外観ブツ、ゲル、層内デラミ、接着強度、SPPF成形品の透明性)は個人差を無くす為に全て同一の人物で実施した。

実施例10

表1に示す原料を使用し、270℃で(F)ブレンド組成物を作成した事および4種7層多層シートを270℃で成形した他は、実施例1と全て同様の条件で実施した。

以下余白

表 1

	原 料					ブレンド組成物 (F)					評 価 結 果				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	重量部					シート外観 (みだれ)	シート外観 (ブツ)	層内 デラミ	接着強度 (g/15mm)	SPPF成形品 透明性
						(A)	(B)	(C)	(D)	(E)					
実施例1	PP	EVOH(1)	Ad(1)	SOS(1)	—	65	20	10	5	—	良	良	なし	600	優
2	"	"	"	SOS(2)	—	"	"	"	"	—	良	優	"	610	"
3	"	"	"	SOS(2)	—	"	"	"	"	—	優	良	"	590	"
4	"	"	"	"	EDTA・2Ca	"	"	"	"	0.1	"	優	"	585	"
5	"	"	"	"	EDTA・2Ca	"	"	"	"	"	"	劣	"	590	"
6	HDPE	EVOH(2)	Ad(2)	"	—	"	"	"	"	—	"	良	"	450	"
7	"	"	"	"	EDTA・2Ca	"	"	"	"	0.1	"	優	"	470	"
8	HIPS	EVOH(1)	Ad(3)	"	—	"	"	"	"	—	"	良	"	520	"
9	"	"	"	"	EDTA・2Ca	67	20	10	8	0.1	"	優	"	540	"
10	PET	"	Ad(4)	"	"	"	"	"	"	"	"	良	"	400	良
比較例1	PP	EVOH(1)	—	—	—	80	20	—	—	—	不良	良	あり	30	不良
2	"	"	Ad(1)	—	—	70	20	10	—	—	"	"	"	50	"
3	"	"	—	SOS(1)	—	70	20	—	10	—	"	不良	"	50	"
4	"	"	Ad(1)	SOS(2)	—	50	10	35	5	—	良	"	なし	50	良
5	"	"	"	"	—	69	20	1	10	—	"	"	"	70	"
6	"	"	"	"	—	50	10	5	35	—	"	"	"	600	不良
7	"	"	"	"	—	69	20	10	1	—	不良	良	"	590	良

シート外観 : 秀 = 成形物の膜面みだれ
(みだれ(波模様)) なし

優 = 成形物の膜面みだれ
ほとんどなし

良 = 成形物の膜面みだれ
多少みられるが実用
上問題なし

不良 = 成形物の膜面みだれ
大きく、実用上使用
困難

シート外観 : 優 = 成形物の膜面にゲル
(ゲル・ブツ) ・ブツほとんどみと
められず。

良 = 成形物の膜面にゲル
・ブツ多少あるも実
用上問題なし

不良 = 成形物の膜面に多く
のゲル・ブツまたは
大きなゲル・ブツが
認められる

透明性(目視評価) : 優 = くもり、部分的な白
化部無し

良 = くもり僅か実用上問
題無し

不良 = くもり、部分的な白
化があり実用上使用
困難

P P : ポリプロピレン

H D P E : 高密度ポリエチレン

H I P S : 耐衝撃性ポリスチレン

P E T : ポリエチレンテレフタレート

E V O H (1) : エチレン含有量32モル%、ケン
化度99.6%のE V O H

E V O H (2) : エチレン含有量44モル%、ケン
化度99.4%のE V O H

A d (1) : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン

A d (2) : 無水マレイン酸変性ポリエチレン

A d (3) : 無水マレイン酸変性エチレン-酢酸
ビニル共重合体

A d (4) : 無水マレイン酸変性エチレン-アク

リル酸エチルエステル共重合体

S O S (1) : スチレン-ブタジエンブロック共
重合体水添物(a)(スチレン含
有量41重量%、水添率96%)

S O S (2) : S O S (1) 100重量部に無水
マレイン酸3重量部を付加反応し
たもの(b)

S O S (3) : S O S (1) (a)とスチレン-
イソブレンブロック共重合体水添
物(スチレン含有量14重量%、
水添率96%) 100重量部に無
水マレイン酸3重量部を付加反応
したもの(b)の50/50重量
比(a/b)混合物

なおS O Sは、スチレン-ブタジエン-スチレ
ンのS-O-Sブロック共重合体であることを示
している。

F. 発明の効果

本発明によれば、E V O Hを含む熱可塑性樹脂
ブレンド物の製膜性および共押出成形性が顕著に

改善され、外観美麗で、また耐層間剥離性が優れ
た成形物、とくに多層構造体を提供することがで
きる。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)4月19日

【公開番号】特開平3-277642

【公開日】平成3年(1991)12月9日

【年通号数】公開特許公報3-2777

【出願番号】特願平2-80099

【国際特許分類第5版】

C08L 23/26 LDM A 7107-4J

C08K 3/22 KEC 7242-4J

5/09 KEP 7242-4J

5/17 KEV 7242-4J

C08L 23/26 LDA B 7107-4J

29/04

31/04

51/06 LLJ 7142-4J

53/02 LLY 7142-4J

手続補正書

平成5年6月28日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

特開平2-80099号

2. 発明の名称

樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市酒津1621番地

(108)株式会社 クラレ

代表取締役 中村 尚夫

4. 代理人

倉敷市酒津2045の1

株式会社 クラレ 内

電話 倉敷 086(435)8325(直通)

(0747)弁理士 本多 堅

(東京連絡先)

株式会社クラレ特許部

電話 東京 03(3277)3182

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な
説明の欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第12頁第6行の「(190℃、2160g荷重下)」を「(190℃、2160g荷重下で測定した値、ただし、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、メルトインデックスを縦軸としてプロットし、190℃に外挿した値)」と補正する。

特許請求の範囲

- (1) 熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、不飽和カルボン酸またはその誘導体変性ポリオレフィン(C)およびビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体水添物(D)からなり、かつ成分(B)に対する成分(C)および成分(D)のそれぞれの重量比率が0.1~3である樹脂組成物。
- (2) 成分(D)が、不飽和カルボン酸またはその誘導体を、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体水添物100部あたり0.1~10重量部、付加反応して成る変性ブロック共重合体水添物(b)である請求項1記載の樹脂組成物。

- (3) 成分(D)が、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体水添物(a)および、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を、ブロック共重合体水添物(a)100部あたり0.1~10重量部付加反応して成る変性ブロック共重合体水添物(b)からなり、成分(a)と成分(b)の割合が $(a)/(b)=1/99\sim99/1$ (重量比)の範囲である請求項1~2のいずれかひとつの項に記載の樹脂組成物。
- (4) 請求項1記載の樹脂組成物に、周期律表I族、II族およびIII族から選ばれる少なくともひとつの元素を含む塩あるいは酸化物の少なくとも1種(E)を含む請求項1~3のいずれかひとつの項に記載の樹脂組成物。